

534,184
Rec'd PCTO 06 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/042756 A1

(51)国際特許分類⁷: H01G 9/035, 9/008, 9/04, 9/10

式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒108-0014 東京都 港区 芝五丁目 33番 8号
Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/014215

(22)国際出願日: 2003年11月7日 (07.11.2003)

(72)発明者; および

(25)国際出願の言語: 日本語

(75)発明者/出願人 (米国についてのみ); 小澤 正
(OZAWA,Masashi) [JP/JP]; 〒198-8501 東京都 青梅市
東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 武田 政幸 (TAKEDA,Masayuki)
[JP/JP]; 〒300-0332 茨城県 稲敷郡阿見町 中央八丁目
3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 宇恵 誠
(UE,Makoto) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県 稲敷郡阿見町
中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(26)国際公開の言語: 日本語

(74)代理人: 浜田 治雄 (HAMADA,Haruo); 〒107-0062 東
京都 港区 南青山3丁目4番12号 知恵の館 Tokyo
(JP).

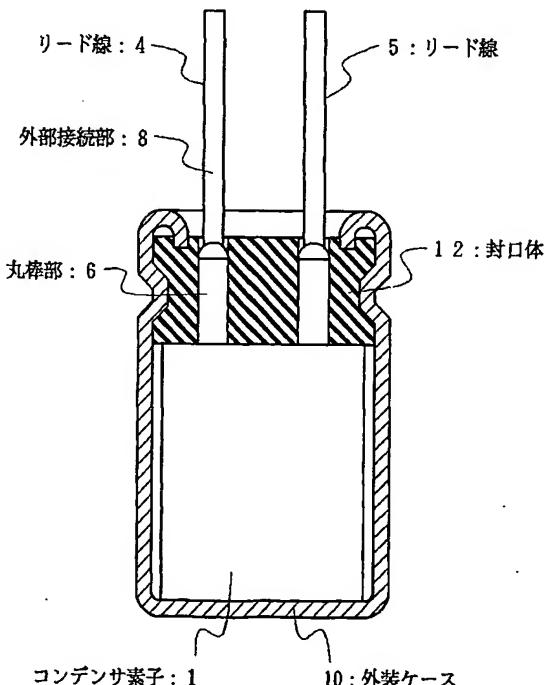
(30)優先権データ:
特願2002-326007 2002年11月8日 (08.11.2002) JP
特願2002-326009 2002年11月8日 (08.11.2002) JP
特願2002-326019 2002年11月8日 (08.11.2002) JP
特願2002-326028 2002年11月8日 (08.11.2002) JP

(71)出願人 (米国を除く全ての指定国について); 日
本ケミコン株式会社 (NIPPON CHEMI-CON COR-
PORATION) [JP/JP]; 〒198-8501 東京都 青梅市 東
青梅1丁目167番地の1 Tokyo (JP). 三菱化学株

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54)発明の名称: 電解コンデンサ



(57) Abstract: An electrolytic capacitor having a low-impedance characteristic, a high-breakdown voltage characteristic of the order of 100 V, a favorable high-temperature life characteristic, and a favorable electrolyte-leakage characteristic. Using an electrolyte containing an aluminum tetrafluoride and using an electrode foil subjected to a phosphoric acid process for an anode or cathode electrode foil provide the low-impedance characteristic, high-breakdown voltage characteristic, and favorable high-temperature live characteristic. Using the electrolyte, using a foil, as a cathode electrode foil, exhibiting an electrode potential in the electrolyte nobler than that of the cathode tab or using a foil subjected to an chemical conversion process as the cathode electrode foil can provide the above characteristics and the favorable electrolyte-leakage characteristic.

(57)要約: 低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好で、さらに漏液特性も良好な電解コンデンサを提供する。四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いるとともに、陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。また、前記電解液と、陰極電極箔として少なくとも前記電解液における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔、または化成処理を施した陰極電極箔を用いると、前記特性に加えて、良好な漏液特性を得ることができる。

4..LEAD WIRE
5..LEAD WIRE
8..EXTERNAL CONNECTION PORTION
6..ROUND ROD PORTION
12..SEALER
1..CAPACITOR BODY
10..CASE

WO 2004/042756 A1



(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(DE, FR, GB).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

電解コンデンサ

5 技術分野

この発明は電解コンデンサ、特に、低インピーダンス特性、および高耐電圧特性を有する電解コンデンサに関する。

背景技術

10 電解コンデンサは、一般的には図1に示すような構造からなる。すなわち、帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔2と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔3とを、マニラ紙等からなるセパレータ11を介して巻回してコンデンサ素子1を形成する。そして、このコンデンサ素子1は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケース10に収納する。外装ケース10の開口部には弾性ゴムからなる封口体12を装着し、絞り加工により外装ケース10を密封している。

15 20 陽極電極箔2、陰極電極箔3には、図2に示すように、それぞれ両極の電極を外部に引き出すための電極引出し手段であるリード線4、5がステッチ、超音波溶接等の手段により接続されている。それぞれの電極引出し手段であるリード線4、5は、丸棒部6と両極電極箔2、3に当接する接続部7からなるアルミニウム製の電極タブ9と、丸棒部6の先端に固着された半田付け可能な金属からなる外部接続部25 8で構成される。

ここで、コンデンサ素子に含浸される高電導率を有する電解コンデンサ駆動用の

電解液として、 γ -ブチロラクトンを主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩を溶解させたものが用いられている。（特開平08-321440号公報及び特開平08-321441号公報参照）。

しかしながら、近年、電子情報機器はデジタル化され、さらにこれらの電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化がすすんでいる。これに伴って、周辺回路の電子部品の消費電力の増大化が進み、それに伴うリップル電流の増大化が著しく、この回路に用いる電解コンデンサには、低インピーダンス特性が要求される。

また、特に車載の分野では、自動車性能の高機能化に伴って、前述の低インピーダンス特性に対する要求が高い。ところで、車載用回路の駆動電圧は14Vであるが、消費電力の増大にともなって42Vへと進展しつつあり、このような駆動電圧に対応するには電解コンデンサの耐電圧特性は28V、84V以上が必要である。
さらに、この分野では高温使用の要求があり、電解コンデンサには高温寿命特性が要求される。

ところが、前記の電解コンデンサでは、このような低インピーダンス特性に対応することができず、また、耐電圧も30Vが限界で、28Vには対応できるものの、84V以上というような高耐電圧の要求には答えることができなかった。また、封口体12の陰極引出し用のリード線5のための貫通孔から電解液が漏液しやすいという傾向があり、電解液が漏液するために電解コンデンサの静電容量の低下等の電気的特性の悪化を招き、結果として電解コンデンサとしての寿命が短いものとなってしまう欠点があった。

そこで、本発明は、低インピーダンス特性、さらに100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供し、さらには漏液特性も良好な電解コンデンサを提供することを目的とする。

発明の開示

この発明の第一の電解コンデンサは、陽極タブ、陰極タブがそれぞれ接続された陽極電極箔と陰極電極箔とをセパレータを介して巻回して形成したコンデンサ素子に電解液を含浸し、コンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納するとともに、

5 外装ケースの開口端部を封口体で封口してなる電解コンデンサにおいて、電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔を用いたことを特徴としている。

10 また、電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す陰極電極箔として、アルミニウム箔の表面に、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブから選ばれた金属窒化物、又は、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブから選ばれた金属よりなる $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の層を設けた箔を用いたことを特徴としている。

15

図面の簡単な説明

図1は、電解コンデンサの構造を示す内部断面図であり、図2は、コンデンサ素子の構造を示す分解斜視図である。

20 発明を実施するための最良の形態

アルミニウム電解コンデンサの構造は図1、図2に示すように、従来と同じ構造をとっている。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と、陰極電極箔3をセパレータ1を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し手段及び陰極引出し手段である、リード線4、リード線5がそれぞれ接続されている。これらのリード線4、リード線5は、それぞれの箔と接続する接続部7と接続部7と連続した丸棒部6からなる電極タブ9、及び丸棒部6に溶接

された外部接続部 8 より構成されている。なお、それぞれの箔とリード線はステッチ法や超音波溶接等により機械的に接続されている。

陽極電極箔 2 は、純度 99 % 以上のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、ホウ酸アンモニウムあるいはアジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子 1 を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース 10 に収納し、外装ケース 10 の開口端部に、リード線 4、5 を導出する貫通孔を有する封口体 12 を挿入し、さらに外装ケース 10 の端部を加締めることにより電解コンデンサの封口を行う。

そして、本発明においては、陰極電極箔 3 は、陽極電極箔 2 と同様に純度 99 % 以上のアルミニウム箔をエッチングしたものを用いる。そして、この陰極電極箔 3 には表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる 0.02 ~ 0.1 μm の皮膜を形成している。この金属窒化物としては、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブ等が、金属としては、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ等が挙げられる。さらに、陰極タブとして純度が 99 % 以上の高純度のアルミニウムを用いると好適である。

本発明に用いる電解コンデンサ用電解液は、四弗化アルミニウム塩を含有している。

四弗化アルミニウム塩は四弗化アルミニウムをアニオン成分とする塩であるが、この塩としてはアンモニウム塩、アミン塩、4 級アンモニウム塩、または四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリ

エチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等) があげられる。また、第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等)、ピリジウム(1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1, 3-ジエチルピリジウム等)が挙げられる。

さらに、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩においては、カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物(1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-1-メチルイミダゾール、1, 2-ジエチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, 2-ジメチル-5(4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等)、ベンゾイミダゾール化合物(1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5(6)-ニトロベンゾイミダゾール等)、2-イミダゾリン環を有する化合物(1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等)、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物(1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5等)等である。

本発明の電解液に用いる溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール類（エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等）などが挙げられる。

また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等）、ラクトン類（ γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン等）、スルホラン系（スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン等）、環状アミド系（N-メチル-2-ピロリドン等）、カーボネイト類（エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、イソブチレンカーボネイト等）、ニトリル系（アセトニトリル等）、スルホキシド系（ジメチルスルホキシド等）、2-イミダゾリジノン系〔1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン（1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジ（n-プロピル）-2-イミダゾリジノン等）、1,3,4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン（1,3,4-トリメチル-2-イミダゾリジノン等）〕などが代表として、挙げられる。なかでも、 γ -ブチロラクトンを用いるとインピーダンス特性が向上するので好ましく、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホランを用いると高温特性が向上するので好ましく、エチレングリコールを用いると耐電圧特性が向上するので好ましい。

ここで、 γ -ブチロラクトンを溶媒として用い、四級化環状アミジニウム塩を溶質とした電解液においては、寿命試験中に封口体12とリード線の丸棒部6の間か

ら電解液が漏れるという問題を有していたが、本発明の電解コンデンサにおいては、この漏液は発生しない。すなわち、通常は電解コンデンサの陰極リード線5の自然浸漬電位の方が陰極電極箔3の自然浸漬電位よりも貴な電位を示すので、直流負荷状態においては、陰極リード線に陰極電極箔よりも多くのカソード電流が流れることになる。また、無負荷で放置した場合は、陰極リード線と陰極電極箔とで局部電池が構成されて、陰極リード線にカソード電流が流れることになる。このように、負荷、無負荷、双方の場合において、陰極リード線にカソード電流が流れることになり、その結果、陰極リード線の丸棒部6と接続部7の電解液界面部分で水酸イオンが生成する。

そして、このようにして生成した水酸イオンは、四級化環状アミジニウムと反応し、四級化環状アミジニウムが開環して、二級アミンとなる。一方、水酸イオンが発生すると、溶媒である γ -ブチロラクトンもこの水酸イオンと反応して、 γ -ヒドロキシ酪酸を生成し、pHが低下する。このようにpHが低下すると、四級化環状アミジニウムが開環して生成された、二級アミンが閉環して、再び四級化環状アミジニウム塩が生成され、この四級化環状アミジニウム塩には揮発性はなく、吸湿性も多いので、陰極リード線の丸棒部と封口体の間に再生成した四級化環状アミジニウム塩は、吸湿して漏液状態となる。

しかしながら、本発明では、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔を用い、溶質として四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩を用いている。そのため、陰極電極箔にカソード電流が流れることになり、殆どの水酸イオンの発生は陰極電極箔で発生する。さらに、陰極タブに高純度のアルミニウムを用いると、陰極電極箔と陰極タブの電位差がさらに大きくなつて陰極タブでの水酸イオンの発生は軽減する。さらに、四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩は水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって漏液状態は防止される。無負荷状態での漏液も同様に防止することができる。

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好であり、さらに、漏液特性も良好である。

次いで、本発明の第二の電解コンデンサについて説明する。本発明の電解コンデンサは、陽極引出し手段を備えた陽極電極箔と、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に四フッ化アルミニウム塩を含む電解液を含浸して外装ケースに収納したことを特徴とする。

アルミニウム電解コンデンサの構造は第一の電解コンデンサと同じ構造をとっているが、本発明においては、陰極電極箔3として、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる電極箔を用いる。本発明の電極箔は、交流エッチング等のエッチング処理をしたアルミニウム箔に0.05～5V、好ましくは0.5～3Vの化成処理を施して得ることができる。さらに、リード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、ホウ酸アンモニウム水溶液、リン酸アンモニウム水溶液あるいはアジピン酸アンモニウム水溶液等による陽極酸化処理によって形成した酸化アルミニウム層を形成すると好適である。

ここで電解液の漏液の挙動については第一の電解コンデンサと同様であるが、本発明では陰極電極箔として純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる電極箔を用い、溶質として四級化環状アミジニウム化合物の四フッ化アルミニウム塩を用いている。そのため、陰極電極箔の自然電位が陰極引出し手段の自然電位よりも貴な電位を示すようになり、陰極電極箔にカソード電流が流れることになるので、殆どの水酸イオンの発生は陰極電極箔で発生する。さらに、リード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面に、陽極酸化によって酸化アルミニウム層を形成すると、陰極引出し手段に流れる電流が抑制されて、陰極引出し手段の近傍における水酸イオンの生成は軽減する。そし

て、四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩は水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって、漏液状態は防止される。無負荷状態での漏液も同様に防止することができる。

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高

5 耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好であり、さらに、漏液特性も良好である。

次いで、本発明の第三の電解コンデンサについて説明する。本発明の電解コンデンサは、陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子を外装ケースに収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含有する電解液を用い、かつ前記陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いることを特徴としている。

電解コンデンサの構成は第一の電解コンデンサと同様であるが、電極箔としては、リン酸処理を施した電極箔を用いる。陽極電極箔、陰極電極箔の片方でも本発明の効果はあるが、両方に用いると両電極箔の劣化が抑制されるので通常は両方に用いる。通常高純度のアルミニウム箔に化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施してエッティング箔とするが、本発明の電極箔としては、このエッティング工程での交流エッティングの前処理、中間処理、または後処理にリン酸塩水溶液浸漬処理を行う等によって得たエッティング箔を陰極電極箔として用いる。そして、このエッティング箔もしくはリン酸処理を施していないエッティング箔にリン酸化成を施すか、化成前、中間、または後処理にリン酸浸漬を行った電極箔を陽極電極箔として用いる。

さらに、前記の電解コンデンサ用電解液にリン化合物を添加すると本発明の効果は向上する。このリン化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。また、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、

25 1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホス

フイン酸、ホスフイン酸ブチル等のホスフイン酸化合物が挙げられる。

さらに、以下のような、縮合リン酸又はこれらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

添加量は0.05~3wt%, 好ましくは0.1~2wt%である。

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好である。すなわち、四弗化アルミニウム塩を用い、高温寿命試験を行った場合、電解液中の水分によって電解液と電極箔との反応性が大きくなつて特性に影響を与えるが、本発明の電解コンデンサはリン酸処理を施した電極箔を用いてるので、電解液と電極箔の反応が抑制されて、高温寿命特性が安定する。

さらに、本発明の第一ないし第三の電解コンデンサにおいて、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いる。過酸化物加硫に用いる加硫剤としてはケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類などを挙げることができる。具体的には、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス-*t*-ブチルパーオキシバレレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-1-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシルヘキシン-3、*t*-ブチルパーオキシクメン、 α 、 α' -ビス(*t*-ブチルパーオ

キシ) ジイソプロピルベンゼンなどを挙げることができる。

以上のような、本発明の電解コンデンサは、封口体としてイソブチレンとイソブレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用い、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、本発明に用いる封口体と電解液が有する良好な高温特性によって高温寿命特性はさらに向上する。

また、従来の四級化環状アミジン化合物においては陰極引き出し手段の近傍で発生する水酸イオンとの反応による漏液傾向があったが、本発明においては、封口体の貫通孔とリード線の間の良好な封止性と本発明に用いる電解液が水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって漏液特性はさらに向上する。

(実施例)

次にこの発明について実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は従来と同じ構造をとっているので、図1、図2を参照して説明する。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と陰極電極箔3をセパレータ11を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し用のリード線4、陰極引出し用のリード線5がそれぞれ接続されている。

これらのリード線4、5は、電極箔に当接する接続部7とこの接続部7と一体に形成した丸棒部6からなる電極タブ9、および丸棒部6の先端に固着した外部接続部8からなる。また、接続部7および丸棒部6は99%のアルミニウム、外部接続部8は銅メッキ鉄鋼線（以下CP線という）からなる。このリード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処理により酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜が形成されている。このリード線4、5は、接続部7においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両極電極箔2、3に電気的に接続されている。

陽極電極箔2は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッティングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりも外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口部に封口体12を装着するとともに、外装ケース10の端部に絞り加工を施して外装ケース10を密封する。封口体12は、例えばブチルゴム等の弾性ゴムからなり、リード線4、5をそれぞれ導出する貫通孔を備えている。

陰極電極箔3は、陽極電極箔2と同様に純度99.9%のアルミニウム箔をエッティングしたものを用いる。そして、この陰極電極箔3の表面の全部に0.1μmの窒化チタン、又はチタンを蒸着法により被覆している。なお、この実施例において窒化チタン等の皮膜層は、陰極電極箔3の全面に被覆しているが、必要に応じて陰極電極箔3の一部、例えば陰極電極箔3の一面のみに金属窒化物を被覆してもよい。

また、電解液Aとしてγ-ブチロラクトン(75部)を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム四フリ化アルミニウム塩(25部)を溶解したもの、電解液Bとしてγ-ブチロラクトン(80部)を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム四フリ化アルミニウム(20部)を溶解したものを用いた。なお、比較例として電解液C、γ-ブチロラクトン(75部)を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムフタル酸水素塩を溶解したものを用いた。

以上のように構成した電解コンデンサの定格電圧は、電解液A、Cを用いたものについては16V、電解液Bを用いたものについては100Vである。これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は125℃、2000時間負荷、105℃、2000時間無負荷である。その結果を(表1-1)～(表1-4)に示す。

(表1-1)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	ΔCap (%)	$\tan \delta$	
実施例 1	A	TiN 蒸着	401	0.028	-12.1	0.043	0/25
実施例 2	A	Ti 蒸着	402	0.028	-11.9	0.044	0/25
比較例 1	C	-	405	0.046	-10.0	0.142	7/25

(表1-2)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	ΔCap (%)	$\tan \delta$	
実施例 1	A	TiN 蒸着	402	0.028	-5.4	0.034	0/25
実施例 2	A	Ti 蒸着	402	0.029	-5.2	0.035	0/25
比較例 1	C	-	406	0.046	-4.2	0.052	6/25

5

(表1-3)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	ΔCap (%)	$\tan \delta$	
実施例 3	B	TiN 蒸着	22.9	0.011	-6.5	0.026	0/25
実施例 4	B	Ti 蒸着	22.8	0.012	-6.3	0.028	0/25

(表1-4)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	ΔC_{ap} (%)	$\tan \delta$	
実施例3	B	TiN 蒸着	22.9	0.011	-0.9	0.014	0/25
実施例4	B	Ti 蒸着	22.7	0.013	-0.8	0.015	0/25

(表1-1)、(表1-2)から分かるように、実施例の電解コンデンサは比較例に比べて、 $\tan \delta$ が低く、125°Cの $\tan \delta$ の変化が小さく高温寿命特性が良好であり、漏液も防止されている。さらに、(表1-3)、(表1-4)から明らかなように、定格電圧100Vの初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する100V級の電解コンデンサを実現している。

次にこの発明の第二の電解コンデンサについて実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は第一の電解コンデンサと同じ構造をとっており、特性評価内容も同様であるが、陰極電極箔3は、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、交流エッチングした後2Vで化成処理を施したアルミニウムからなる電極箔を用いた。また、リード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による陽極酸化処理により酸化アルミニウム層を形成した。比較例として純度99.6%アルミニウム箔をエッチングしたもの用い、同様にリード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面にリン酸アンモニウム水溶液による陽極酸化処理により酸化アルミニウム層を形成した。その結果を(表2-1)～(表2-4)に示す。

(表 2-1)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	ΔCap (%)	$\tan \delta$	
実施例 5	A	化成箔	402	0.029	-12.1	0.044	0/25
比較例 2	C	-	408	0.046	-10.0	0.143	7/25

(表 2-2)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	ΔCap (%)	$\tan \delta$	
実施例 5	A	化成箔	401	0.026	-5.2	0.033	0/25
比較例 2	C	-	407	0.046	-4.2	0.053	6/25

5 (表 2-3)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		125 °C-2000 時間負荷		漏液
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	ΔCap (%)	$\tan \delta$	
実施例 6	B	化成箔	22.6	0.010	-6.4	0.024	0/25

(表2-4)

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		105 °C-2000 時間無負荷		漏液
			Cap (μ F)	tan δ	ΔCap (%)	tan δ	
実施例 6	B	化成箔	22.9	0.011	-0.9	0.012	0/25

(表2-1)、(表2-2)から分かるように、実施例の電解コンデンサは比較例に比べて、 $\tan \delta$ が低く、125°Cの $\tan \delta$ の変化が小さく高温寿命特性が良好であり、漏液も防止されている。さらに、(表2-3)、(表2-4)から明らかなように、定格電圧100Vの初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する100V級の電解コンデンサを実現している。

次にこの発明の第三の電解コンデンサについて実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は第一の電解コンデンサと同じ構造をとっているが、本発明においては陰極箔としてエッティング工程でリン酸浸漬処理を行ったエッティング箔を用い、陽極箔としてこのエッティング箔にリン酸化成によって陽極化成皮膜を形成した化成箔を用いた。比較例としては、このようなリン酸浸漬処理、リン酸化成を行わない、電極箔を用いた。

また、用いた電解コンデンサ用電解液を(表3-1)に示す。

以上のように実施例の電解液を用いて構成した電解コンデンサの定格は、100WV-22 μ Fであり、これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は125°C、500時間負荷である。その結果を(表3-2)に示す。

(表3-1)

	G B L	A	B	C	火花電圧 (V)	比抵抗 (Ω c m)
実施例 7	79.8	20	—	0.2	205	40
比較例 3	80	—	20	—	85	91

G B L : γ-ブチロラクトン

A : 四弗化アルミン酸 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム

B : フタル酸水素 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム

5 C : リン酸ジブチル

(表3-2)

	電極箔	初期特性		125°C-500 時間	
		C a p (μ F)	t a n δ	Δ C a p (%)	t a n δ
実施例 8	リン酸処理あり	23.1	0.01	-1.3	0.01
比較例 4	リン酸処理なし	22.8	0.01	-4.3	0.03

C a p : 静電容量、t a n δ : 誘電損失の正接、Δ C a p : 静電容量変化率

(表3-1) から明らかなように、実施例の電解コンデンサ用電解液の火花電圧

は従来例に比べて高く、比抵抗も低い。そして、(表3-2) から分かるように、

10 これを用いた100WVの電解コンデンサのt a n δは低く、比較例に比べて静電
容量の変化率は低く、t a n δも1/3となっており、本発明の効果が明らかである。そして、第一ないし第三の電解コンデンサにおいて、封口体としてイソブチレン
とイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋

15 剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いた場合、漏液特性

が向上した。

産業上の利用可能性

この発明の第一および第二の電解コンデンサによれば、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いるとともに、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔、または純度 99.9 % 以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる陰極電極箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性が良好で、さらに漏液特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

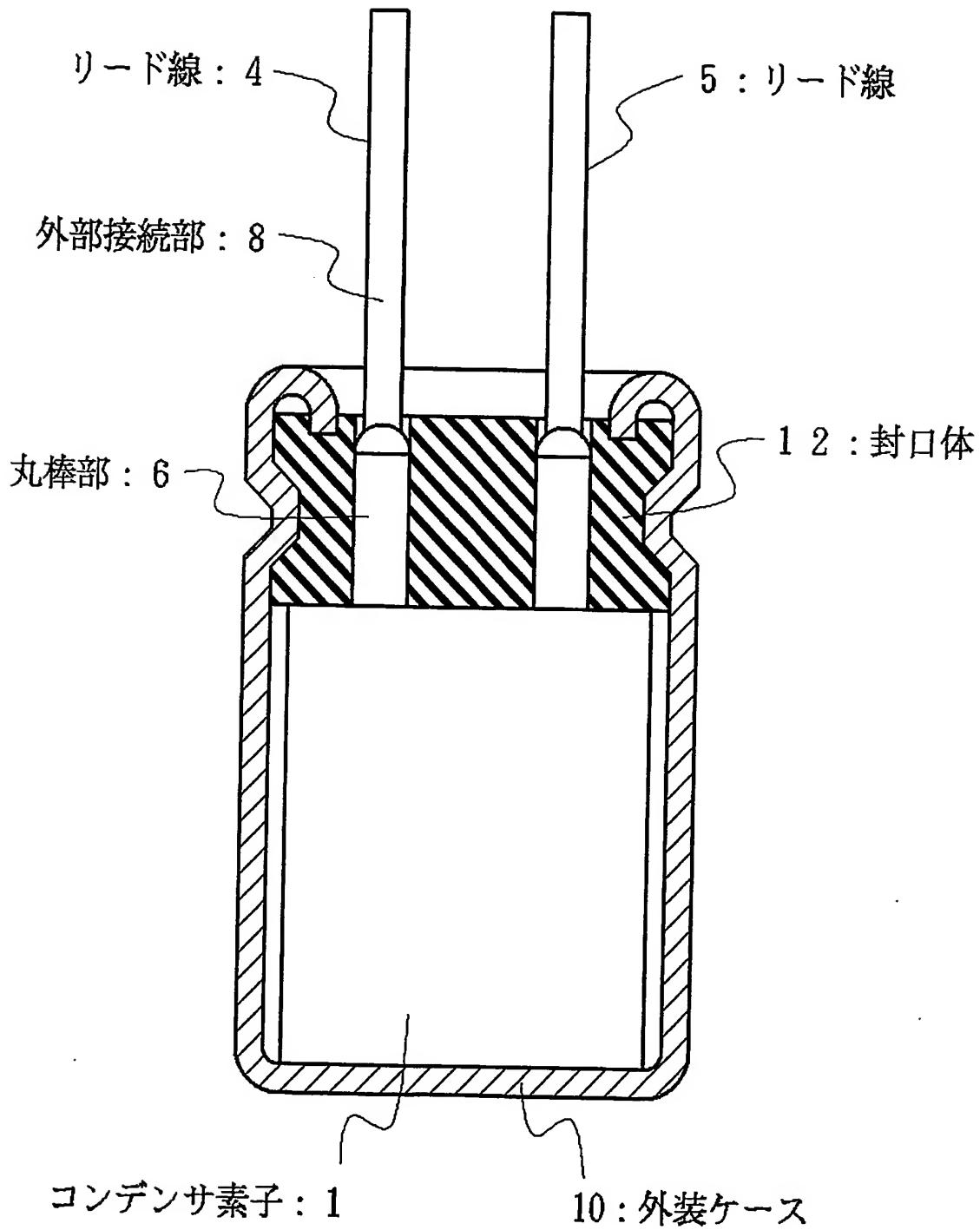
また、この発明の第三の電解コンデンサによれば、四弗化アルミニウム塩とリン酸処理を施した電極箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

請求の範囲

1. 陽極タブ、陰極タブがそれぞれ接続された陽極電極箔と陰極電極箔とをセパレータを介して巻回して形成したコンデンサ素子に電解液を含浸し、該コンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納するとともに、該外装ケースの開口端部を封口体で封口してなる電解コンデンサにおいて、電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔を用いたことを特徴とする電解コンデンサ。
5
2. 陰極電極箔として、アルミニウム箔の表面に、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブから選ばれた金属窒化物、又は、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブから選ばれた金属よりなる0.02～0.1μmの層を設けた箔を用いたことを特徴とする請求項1記載の電解コンデンサ。
10
3. 陽極引出し手段を備えた陽極電極箔と、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸して外装ケースに収納した電解コンデンサ。
15
4. 陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子を外装ケースに収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含有する電解液を用い、かつ前記陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた電解コンデンサ。
20
5. 封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いた請求項1ないし4記載の電解コンデンサ。

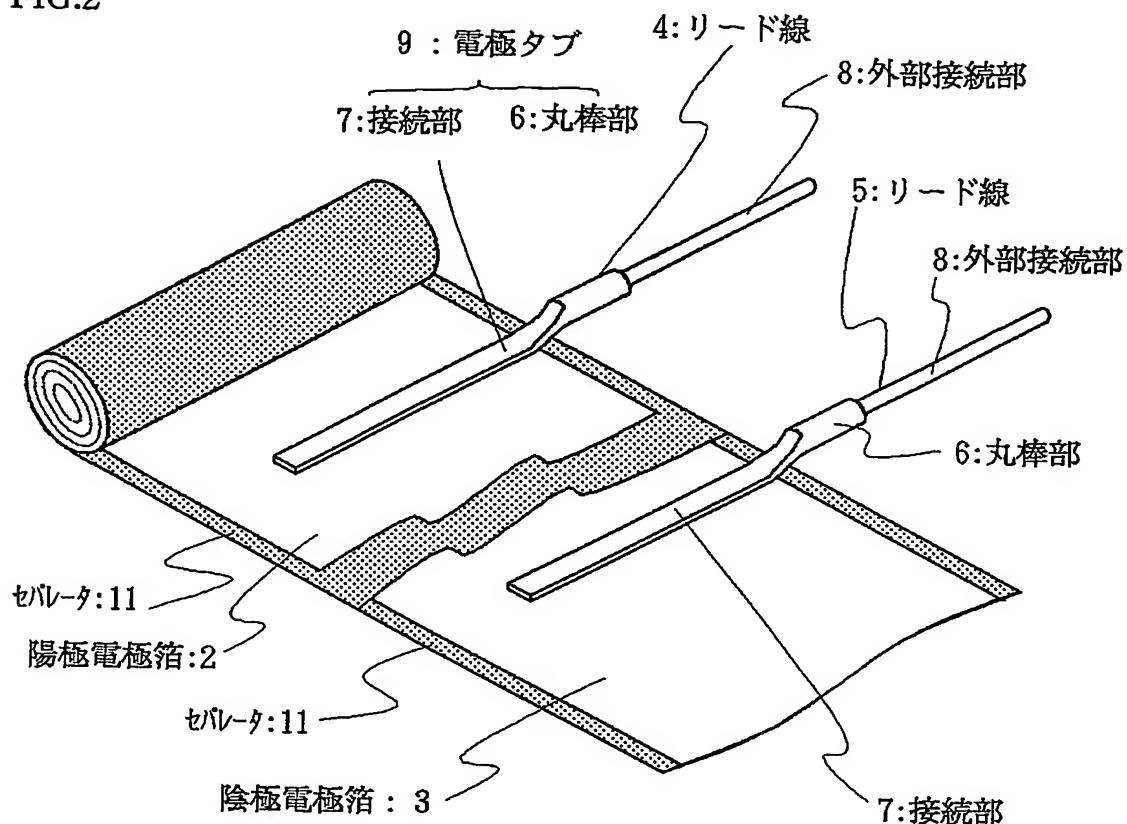
1/2

FIG.1



2/2

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G9/035, 9/008, 9/04, 9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/035, 9/008, 9/04, 9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-67600 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 09 March, 1999 (09.03.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2000-299257 A (Nichicon Corp.), 24 October, 2000 (24.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 January, 2004 (28.01.04)Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H01G 9/035, 9/008, 9/04, 9/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H01G 9/035, 9/008, 9/04, 9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-67600 A (日本ケミコン株式会社) 1999.03.09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-299257 A (ニチコン株式会社) 2000.10.24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を元とした日

28. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大澤 孝次

5R 7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565